

- 1968, 80, 977–985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 903–911; c) W. S. Johnson, *Acc. Chem. Res.* **1968**, 1, 1–8; d) D. Arigoni, *Pure Appl. Chem.* **1975**, 41, 219–245; e) D. E. Cane, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1089–1103; f) D. McCaskill, R. Croteau, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* **1997**, 55, 107–146.
- [2] a) I. Abe, M. Rohmer, G. D. Prestwich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2189–2206; b) C. Pale-Grosdemange, C. Feil, M. Rohmer, K. Poralla, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2355–2358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2237–2240.
- [3] a) C. A. Lesburg, G. Zhai, D. E. Cane, D. W. Christianson, *Science* **1997**, 277, 1820–1824; b) C. M. Starks, K. Back, J. Chappell, J. P. Noel, *Science* **1997**, 277, 1815–1820; c) K. U. Wendt, K. Poralla, G. E. Schulz, *Science* **1997**, 277, 1811–1815; d) K. U. Wendt, G. E. Schulz, *Structure* **1998**, 6, 127–133; e) C. A. Lesburg, J. Caruthers, C. M. Paschall, D. W. Christianson, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1998**, 8, 695–703.
- [4] a) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Adv. Protein Chem.* **1988**, 39, 125–189; b) D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163–168; c) C. Jenson, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10846–10854; d) J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303–1324.
- [5] a) P. G. Schultz, R. A. Lerner, *Science* **1995**, 269, 1835–1842; b) T. Li, R. A. Lerner, K. D. Janda, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 115–121.
- [6] a) T. Li, K. D. Janda, J. A. Ashley, R. A. Lerner, *Science* **1994**, 264, 1289–1293; b) T. Li, S. Hilton, K. D. Janda, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3308–3309; c) T. Li, K. D. Janda, R. A. Lerner, *Nature* **1996**, 379, 326–327; d) J. Hasserodt, K. D. Janda, R. A. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11654–11655.
- [7] J. Hasserodt, K. D. Janda, R. A. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5993–5998.
- [8] a) K. D. Janda, M. I. Weinhouse, D. M. Schloeder, R. A. Lerner, S. J. Benkovic, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1274–1275; b) K. D. Janda, M. I. Weinhouse, T. Danon, K. A. Pacelli, D. M. Schloeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5427–5434.
- [9] M. I. Page, W. P. Jencks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1971**, 68, 1678–1683.
- [10] E. J. Corey, H. Cheng, C. H. Baker, S. P. T. Matsuda, D. Li, X. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1277–1288.
- [11] a) W. S. Johnson, S. J. Telfer, S. Cheng, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2517–2518; b) W. S. Johnson, S. D. Lindell, J. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5852–5853.
- [12] J. Hasserodt, K. D. Janda, *Tetrahedron* **1997**, 53, 11237–11256.
- [13] B. Seckler, K. Poralla, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 881, 356–363.
- [14] W. D. Huse, L. Sastry, S. A. Iverson, A. S. Kang, M. Alting-Mees, D. R. Burton, S. J. Benkovic, R. A. Lerner, *Science* **1989**, 246, 1275–1281.
- [15] D. Radar, C. F. Barbas, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1997**, 8, 503–508.
- [16] C. F. Barbas, A. S. Kang, R. A. Lerner, S. J. Benkovic, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, 88, 7978–7982.
- [17] B. Gigant, J.-B. Charbonnier, Z. Eshhar, B. S. Green, M. Knossow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 7857–7861.
- [18] J. Navaza, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1994**, 50, 157–163.
- [19] A. T. Brünger, J. Kuriyan, M. Karplus, *Science* **1987**, 235, 458–460.
- [20] T. A. Jones J.-Y. Zou, S. W. Cowan, M. Kjeldgaard, *Acta. Crystallogr. Sect. A* **1991**, 47, 110–119.
- [21] Die Abbildungen wurden mit folgenden Programmen erstellt: MOLSCRIPT: P. Kraulis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 946–950; Raster3D: D. J. Bacon, W. F. Anderson, *J. Mol. Graphics* **1988**, 6, 219–220; E. A. Merritt, M. E. P. Murphy, *Acta Crystallogr. Sect. D* **1994**, 50, 869–873; BOBSCRIPT: R. M. Esnouf, *J. Mol. Graphics* **1997**, 15, 132–134; GRASP: B. Honig, A. Nicholls, *Science* **1995**, 268, 1144–1149.

## Ein neuer Weg zu Intercalaten aus Vanadumpentoxid und Pyridinen: $(4\text{-H}_2\text{N-C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{V}_2\text{O}_5^{**}$

Yongkui Shan, Rui H. Huang und Songping D. Huang\*

Intercalationsschichtverbindungen werden zunehmend stärker untersucht, da sie vielfach verwendet werden: in wieder-aufladbaren Batterien, bei der heterogenen Katalyse und in Ionenaustauschern.<sup>[1]</sup> Besonders interessant sind aus Schichtstrukturen bestehende Wirtverbindungen, in die organische Gastverbindungen eingeschoben werden, um organisch-anorganische Kompositmaterialien mit definierten Stöchiometrien und Strukturen zu erhalten.<sup>[2–7]</sup> Solche Materialien könnten Hybrideigenschaften haben, die synergistisch aus den Eigenschaften von Wirt und Gast folgen.<sup>[3, 8]</sup> Pyridin und seine Derivate sind die für Einlagerungen in Schichtverbindungen am intensivsten untersuchten organischen Lewis-Basen. Unter den Wirtmaterialien sind Übergangsmetallchalkogenide,<sup>[4]</sup> Metallphosphortrisulfide,<sup>[9]</sup> Metalloxide<sup>[10, 11]</sup> und Metallphosphate.<sup>[12, 13]</sup>

Der konventionelle Weg zur Einlagerung von Molekülen in Schichtverbindungen ist die direkte Reaktion zwischen Gast und Wirt.<sup>[1e]</sup> Derartige heterogene Reaktionen führen normalerweise zu unzureichend kristallinen Produkten. Als Folge davon lassen sich genaue Informationen über die Anordnung der organischen Moleküle in den Zwischenschichträumen kaum erhalten. So wurden auf der Grundlage von Röntgenpulverdiagrammen teilweise sich widersprechende Strukturmodelle für dieselben Wirt-Gast-Systeme postuliert.<sup>[14]</sup> Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Hydrothermalsynthese eine Möglichkeit ist, Intercalationsverbindungen, die auf organischen Verbindungen basieren, leichter herzustellen und zu kristallisieren.<sup>[15]</sup> Beispielsweise wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -(enH<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (en = Ethylendiamin)<sup>[16]</sup> sowie (DABCOH<sub>2</sub>)-V<sub>6</sub>O<sub>14</sub> (DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)<sup>[17]</sup> hydrothermal hergestellt und durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert.

Wir interessieren uns für die Synthese neuartiger mikroporös-mesoporöser Kompositmaterialien, wobei wir Schichtverbindungen und kleine intercalierende Moleküle (z.B. Pyridine, Alkylamine und Alkalimetallionen) in Flüssigkri-

[\*] Prof. S. D. Huang,<sup>[+]</sup> Dr. Y. Shan  
Department of Chemistry and  
Center for Materials Research and Characterization  
University of Puerto Rico  
P.O. Box 23346, San Juan, PR 00931 (USA)  
Dr. R. H. Huang  
Department of Chemistry and  
Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[+] Ständige Anschrift:  
Department of Chemistry, Kent State University  
Kent, OH 44242 (USA)  
Fax: (+1) 330-672-3816  
E-mail: shuang1@kent.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Department of Energy der Vereinigten Staaten unterstützt (OSR-9452893 und DE-FC0291ER75674). S.D.H. dankt für einen NSF Career Award (1998–2002, DMR-9733275).

stalltemplat-analogen Reaktionen einsetzen. Im folgenden beschreiben wir die Hydrothermalsynthese und die Kristallstruktur von  $(4\text{-H}_2\text{N-C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{V}_2\text{O}_5$  **1**, der ersten Pyridin-Intercalationsverbindung, die durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Wir erhielten nicht nur Einblicke in die molekulare Orientierung der Pyridinringe bezüglich der Wirtschichten, sondern auch Erkenntnisse über die Mechanismen der Einlagerung unter Hydrothermalbedingungen.

Die Struktur von **1** wurde röntgenographisch bestimmt.<sup>[18]</sup> Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, und die asymmetrische Einheit enthält zwei V-, fünf O-, fünf C-, zwei N- und sieben H-Atome auf allgemeinen Lagen. Beide V-Atome sind quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei sich an den axialen Positionen doppelt gebundene O-Atome befinden. Die Struktur läßt sich am besten als zweidimensionales Intercalat aus eingelagerten organischen Kationen  $(4\text{-H}_2\text{N-C}_5\text{H}_5\text{NH})^+$  und anionischen  $[\text{V}_2\text{O}_5]^-$ -Schichten beschreiben (Abbildung 1). Jede  $[\text{V}_2\text{O}_5]^-$ -Schicht

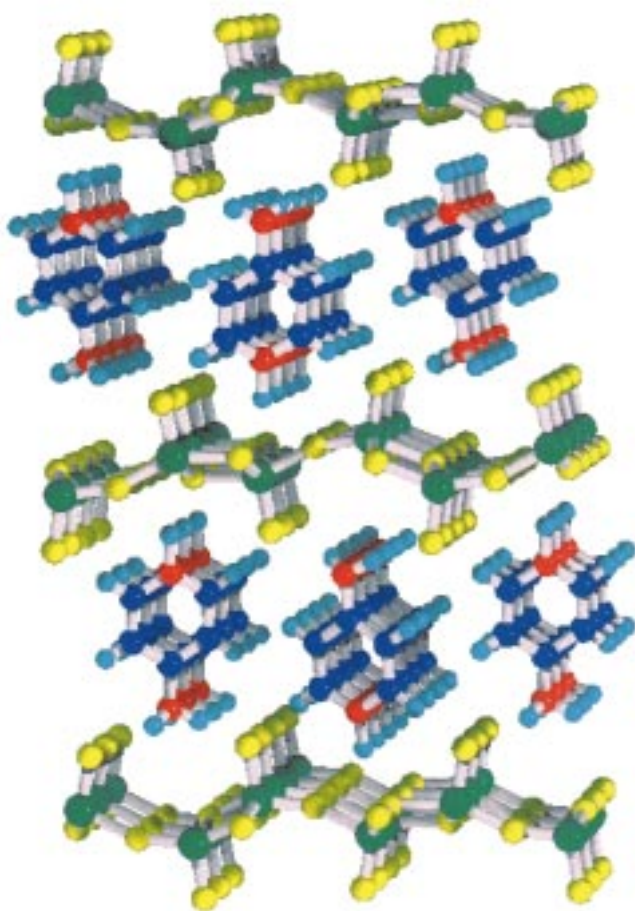


Abbildung 1. Ansicht der Struktur von **1** entlang der *a*-Achse. V-, O-, C-, N- und H-Atome sind grün, gelb, blau, rot bzw. türkis wiedergegeben.

liegt parallel zur  $[001]$ -Ebene und besteht aus verzerrten quadratischen  $\text{VO}_5$ -Pyramiden, die über Kanten- und Eckenverknüpfende O-Atome verbunden sind. In Abbildung 2 sind die Projektion einer  $[\text{V}_2\text{O}_5]^-$ -Schicht und die Bindungsweisen der V- und O-Atome in der Schicht gezeigt. Die quadratischen Pyramiden haben zwei Kanten ihrer Basisflächen mit

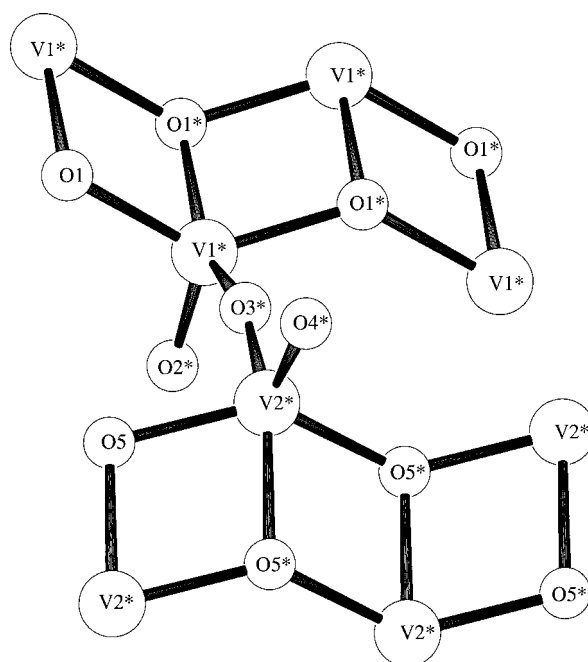
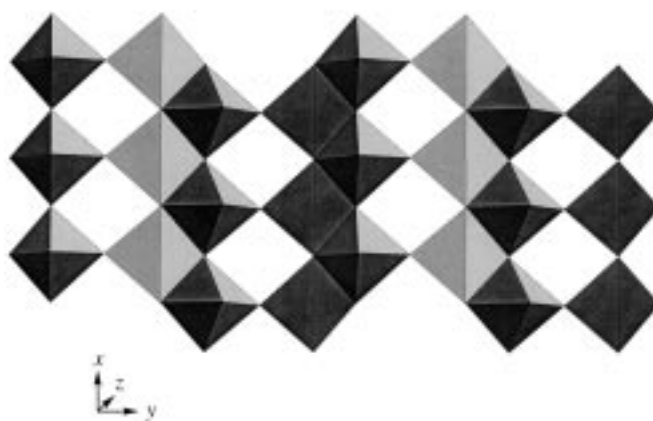


Abbildung 2. Projektion einer  $[\text{V}_2\text{O}_5]^-$ -Schicht in **1** entlang der *c*-Achse und Bindungsweisen der V- und O-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: V1-O1 1.935(7), V1-O1 1.948(7), V1-O1 2.000(6), V1-O2 1.605(7), V1-O3 1.902(7), V2-O3 1.720(7), V2-O4 1.615(7), V2-O5 1.919(7), V2-O5 1.899(7), V2-O5 2.003(7).

benachbarten quadratischen Pyramiden gemeinsam, so daß sich entlang der  $[100]$ -Richtung Doppelbänder so bilden, daß die axialen Spitzen abwechselnd nach oben und nach unten zeigen. Die Bänder sind miteinander in derselben Richtung über Eckenverknüpfungen verbunden. Da alle Bänder einer Schicht dieselbe Orientierung aufweisen, zeigen die Spitzen benachbarter Bänder an den Verknüpfungspositionen in entgegengesetzte Richtung. Insgesamt weisen die quadratischen Pyramiden entlang der  $[001]$ -Richtung abwechselnd nach unten und nach oben. Die Sauerstoffatome sind terminal (O2 und O4), zweifach verbrückend (O3) und dreifach verbrückend (O1 und O5) gebunden. In  $[001]$ -Richtung sind die Schichten gestapelt, wobei die 4-Aminopyridinmoleküle den Zwischenschichtraum so belegen, daß ihre  $\text{C}_2$ -Achsen senkrecht zu den Schichten stehen (Abbildung 1). Zwischen den aromatischen organischen Molekülen einer jeden Säule

bestehen entlang der *a*-Achse beträchtliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen; die Ringe sind zueinander parallel und ungefähr 3.57 Å voneinander entfernt.

Das FT-IR-Spektrum von **1** belegt eindeutig, daß das N-Atom des Pyridinrings protoniert ist (charakteristische  $\nu_{\text{NH}}$ -Banden sind bei 3322 (s) und 3172  $\text{cm}^{-1}$  (s), Streck-schwingungen des Pyridiniumrings bei 1667 (s und br), 1600 (s) und 1543  $\text{cm}^{-1}$  (s) vorhanden), nicht aber der  $\text{NH}_2$ -Substituent (charakteristische  $\nu_{\text{NH}}$ -Bande bei 3497  $\text{cm}^{-1}$ ). Die zuletzt genannte Bande ist stark und extrem breit, was auf eine beträchtliche Beteiligung des Aminosubstituenten an H-Brücken hinweist. Diese Ergebnisse sind mit den  $\text{pK}_a$ -Werten von 9.11 und 1.18 in Einklang. Die beiden N-Atome des 4- $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ -Ions bilden H-Brücken zu den dreifach verbrückenden und den terminalen O-Atomen der ober- bzw. unterhalb befindlichen Vanadiumoxidschichten (N1-O1 2.97(1), N2-O2 2.90(1), N2-O4 2.89(1) Å). Die elektronenspektroskopische chemische Analyse (ESCA) ergab zwei überlappende Signale für  $\text{V}2\text{p}_{3/2}$  bei 517.5 und 516.0 eV mit ungefähr gleichen Intensitäten, was auf gemischtvalentes **1** mit  $\text{V}^{5+}$ - und  $\text{V}^{4+}$ -Ionen im Verhältnis 1:1 hinweist. Obwohl V1 und V2 beide quadratisch-pyramidal umgeben sind, sind die V-O-Bindungen um V2 kürzer als um V1, und die Unterschiede sind statistisch signifikant (siehe Legende zu Abbildung 2). Wir ordnen daher dem V1- und dem V2-Atom die Oxidationsstufen +4 bzw. +5 zu. Diese Zuordnung konnte durch Bindungswertsummenberechnungen gestützt werden,<sup>[19]</sup> die Werte von 4.21 und 4.99 für die Atome V1 bzw. V2 lieferten.

Den mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführten Suszeptibilitätsmessungen zufolge ist **1** zwischen 300 und 2 K paramagnetisch (Abbildung 3 a). Die molare Suszeptibilität steigt stark an, wenn die Temperatur von 3 auf 2 K gesenkt wird (Abbildung 3 b). Messungen der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Feldstärke bestätigten den bei 1.8 K vorliegenden Ferromagnetismus (Abbildung 3 c). Anwendung des Curie-Weiss-Gesetzes auf die Hochtemperaturdaten (oberhalb 130 K) ergab Werte für  $\theta$  und  $C$  von 197 bzw. 0.51. Der Wert der Konstanten  $C$  liegt nahe 0.374, was auf das Vorliegen eines Spinsystems mit  $S=1/2$  hinweist. Die magnetischen Eigenschaften von **1** unterscheiden sich von denen anderer gemischtvalenter  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ -Oxidmaterialien. So sind etwa die Xerogelbronzen  $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$ ;  $0.05 \leq x \leq 0.6$ ) bei kleinen  $x$ -Werten Paramagnete vom Curie-Weiss-Typ mit Temperatur-unabhängigem Paramagnetismus (TIP), da die  $\text{V}^{4+}$ -Zentren isoliert sind.<sup>[20]</sup> Bei zunehmender Konzentration an  $\text{V}^{4+}$ -Spins gibt es starke antiferromagnetische Kopplungen zwischen den benachbarten  $d^1$ -Zentren. Vor wenigen Jahren beschrieben Zubietta et al. die Synthesen und magnetischen Eigenschaften der Vanadiumoxidschichtverbindungen  $(\text{en})_2\text{M}[\text{V}_6\text{O}_{14}]$  (**2** ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$ ) und  $[(\text{en})_2\text{Cu}]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{25}]$  **3**, in denen in den Zwischenschichträumen an die Schichten koordinierte Aminmetallkomplexe vorhanden sind.<sup>[21]</sup> In **2** und **3** bestehen die Schichten aus quadratischen  $\text{V}^{4+}\text{O}_5$ -Pyramiden und  $\text{V}^{5+}\text{O}_4$ -Tetraedern, und die Verbindungen sind paramagnetisch mit anomal kleinen magnetischen Momenten. Dies liegt wahrscheinlich daran, daß die Spins in den innerhalb der Schichten delokalisierten Zuständen gepaart sind.

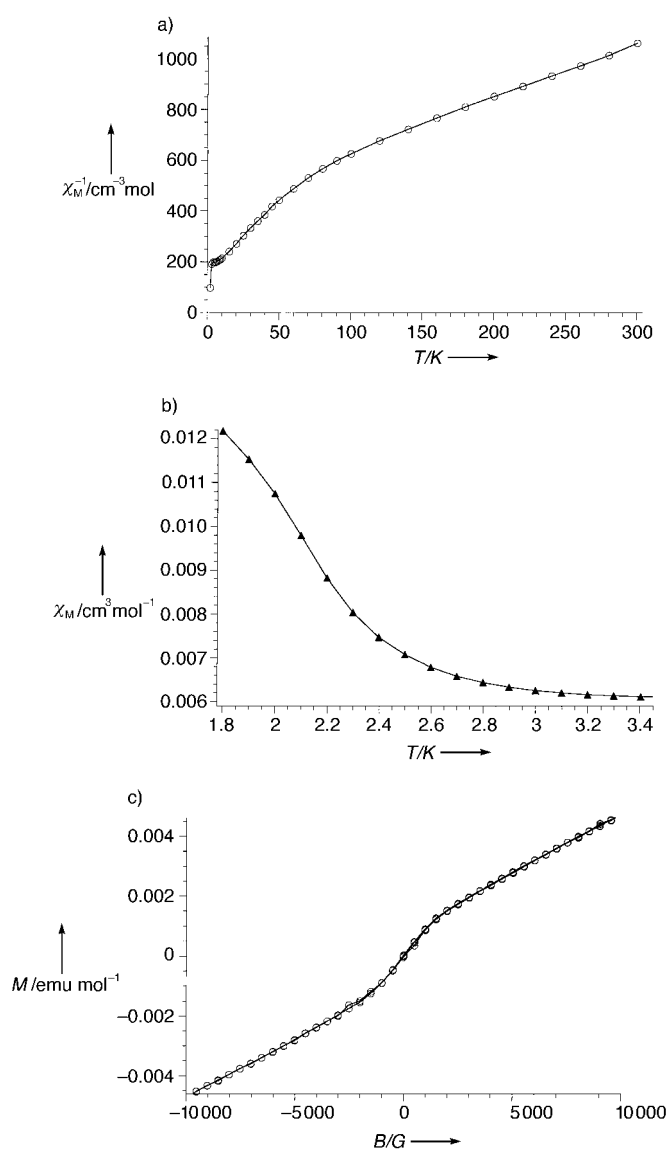


Abbildung 3. a) Inverse molare magnetische Suszeptibilität von **1** als Funktion der Temperatur bei 200 G. b) Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität in der Nähe von 2 K bei 500 G. c) Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 1.8 K.

Der sorgfältige Vergleich der Strukturdetails der  $[\text{V}_2\text{O}_5]^-$ -Schichten in **1** mit denen des Reaktanten  $\text{V}_2\text{O}_5$  ergibt, daß die  $\text{VO}_5$ -Pyramiden bei der Bildung von **1** substantiell umgeordnet werden.<sup>[22]</sup> Eine natürlich vorkommende mineralische Form von Vanadumpentoxid, die unter dem Namen Shcherbinait bekannt ist, weist eine orthorhombische Schichtstruktur auf, die auch aus Kanten-verknüpften  $\text{VO}_5$ -Doppelbändern besteht, die über Eckenverknüpfungen miteinander verbunden sind.<sup>[23]</sup> Da jedoch benachbarte Bänder entgegengesetzt orientiert sind, weisen deren Spitzen an den Verknüpfungspositionen in dieselbe Richtung. In Abbildung 4 ist die Schichtumordnung beim Übergang von  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu **1** schematisch gezeigt. Die Bildung von **1** kann daher nicht als topotaktische Reaktion angesehen werden. Diese Bezeichnung wird normalerweise nur für Reaktionen verwendet, bei denen die Strukturintegrität der Wirtverbindung beim Inserieren der Gastspezies erhalten bleibt.

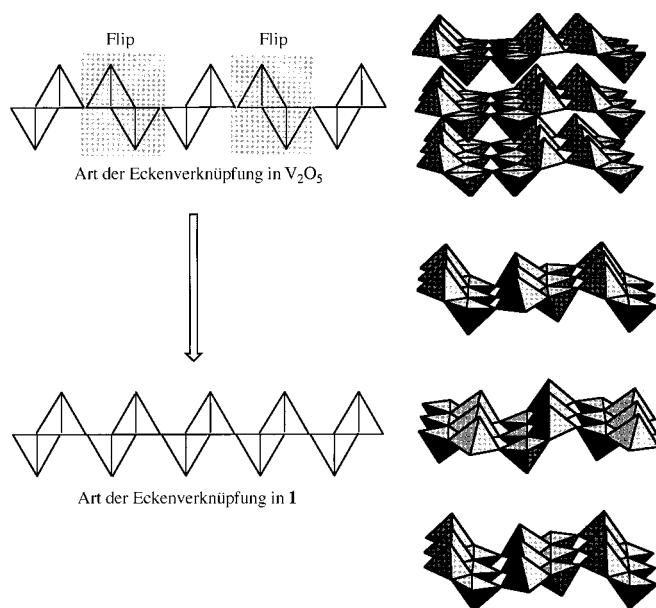
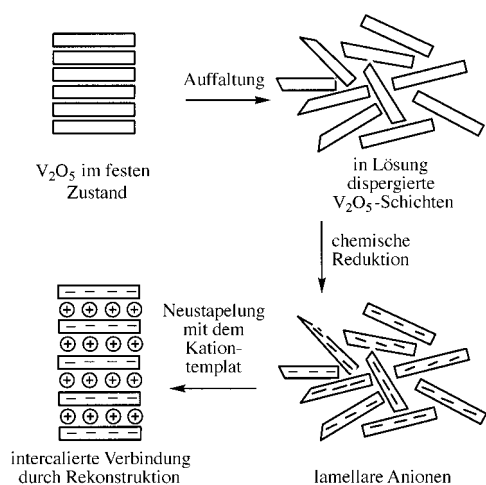


Abbildung 4. Schematische Darstellung der Umordnung der Schichten bei der Bildung von **1** aus  $V_2O_5$ .

Für die Bildung von **1** postulieren wir eine Sequenz aus Auffaltung, Reduktion und Neustapelung, wie sie in Schema 1 gezeigt ist. Vanadiumpentoxid löst sich etwas in Wasser unter Bildung einer blaßgelben Lösung, die  $V_2O_5$ -Schichten dispergiert enthält.<sup>[24]</sup> Da die Hydrothermalsynthese in Gegenwart von Methanol durchgeführt wird, werden die aufgefalteten



Schema 1. Postulierter Ablauf der Bildung von **1**: Auffaltung - Reduktion - Neustapelung.

Schichten leicht reduziert und ergeben lamellare Anionen,<sup>[25]</sup> die zusammen mit den organischen Kationen zu neuen Stapeln zusammengesetzt werden, wobei die neuartige Intercalationsverbindung entsteht.<sup>[7b, 8c]</sup> Wir nehmen an, daß die Strukturumordnung der  $[V_2O_5]^-$ -Schichten durch den Templateffekt der Kationen bedingt wird, d. h., daß die engeren Furchen in **1** zusätzlich zu den oben genannten H-Brücken auch C-H...O-Brücken zwischen den aromatischen Ringen und den terminalen O-Atomen ermöglichen (C4-O2 3.02(2), C1-O4 3.07(1) Å, siehe auch Abbildung 1).

## Experimentelles

$V_2O_5$  (100 mg, 0.55 mmol), 4-Aminopyridin (104 mg, 1.10 mmol) und  $H_2O/MeOH$  (50/50, v/v, 0.5 mL) wurden in ein dickwandiges Pyrexrohr gegeben, das verschlossen wurde. Man erhitze das Rohr 8 d auf 110 °C und erhielt vollständig schwarze, dünne Nadeln von **1** in etwa 92 % Ausbeute bezogen auf  $V_2O_5$ . Das Produkt wurde durch Waschen mit Wasser und Aceton gereinigt.

Vergleichen des experimentell erhaltenen Röntgenpulverdiagramms des Produkts mit dem nach der Einkristallstrukturanalyse simulierten bestätigte die Phasenidentität und -reinheit.

Eingegangen am 25. Juni 1998,

ergänzte Fassung am 25. Februar 1999 [Z 12053]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1751–1754

**Stichwörter:** Gemischtvalente Verbindungen • Hydrothermalsynthesen • Intercalationen • Magnetische Eigenschaften • Vanadiumoxide

- [1] Bisher sind weit über 5000 Arbeiten zu diesem Thema erschienen. Die wichtigsten Übersichten sind: a) *Intercalation Chemistry* (Hrsg.: M. S. Whittingham, A. J. Jacobson), Academic Press, New York, **1982**; b) „Intercalation Compounds“: R. Schöllhorn in *Inclusion Compounds* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, New York, **1984**, Kapitel 7, S. 249–349; c) „The Hoffman-Type and Related Intercalation Compounds“: T. Iwamoto in *Inclusion Compounds* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, New York, **1984**, Kapitel 2, S. 29–57; d) „Energy Conversion and Storage Using Insertion Materials“: G. Betz, H. Tributsch, *Prog. Solid State Chem.* **1985**, 16, 195–290; e) „Inorganic Intercalation Compounds“: D. O'Hare in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, Kapitel 4, S. 166–235; e) „Intercalation Reactions of Layered Compounds“: A. J. Jacobson in *Solid State Chemistry: Compounds* (Hrsg.: A. K. Cheetham, P. Day), Oxford University Press, New York, **1992**, Kapitel 6, S. 182–233.
- [2] a) A. Weiss, R. Ruthardt, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 355; b) A. Weiss, R. Ruthardt, *Z. Naturforsch. B* **1969**, 24, 1066.
- [3] F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klemm, T. H. Geballe, *Science* **1970**, 168, 568.
- [4] R. Schöllhorn, H. D. Zagefka, T. Butz, A. Lerf, *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 369.
- [5] a) B. A. Averill, S. M. Kauzlarich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 107, 55; b) S. M. Kauzlarich, J. F. Ellena, P. D. Stupik, W. M. Reiff, B. A. Averill, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4561.
- [6] a) M. G. Kanatzidis, L. M. Tonge, T. J. Marks, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3791; b) M. G. Kanatzidis, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 783.
- [7] a) M. G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4139; b) R. Bissessur, M. G. Kanatzidis, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1582.
- [8] a) D. O'Hare, C. Formstone, J. Hodby, M. Kermoo, E. FitzGerald, P. A. Cox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 11; b) J. F. Bringley, A. Averill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 399; c) M. G. Kanatzidis, R. Bissessur, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 595.
- [9] a) R. Clement, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 647; b) R. Clement, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6998; c) R. Clement, J. P. Audiere, J. P. Renard, *Rev. Chim. Min.* **1982**, 19, 560.
- [10] R. Schöllhorn, T. Schulte-Nölle, G. Steinhoff, *J. Less Common Met.* **1980**, 71, 71.
- [11] J.-M. Savariault, D. Lafargue, J.-L. Parize, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1982**, 97, 169.
- [12] a) R. Pozas-Tormo, L. Moreno-Real, M. Martinez-Lara, S. Bruque-Gamez, *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 30; b) L. Moreno-Real, R. Pozas-Tormo, M. Martinez-Lara, S. Bruque-Gamez, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 19.
- [13] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. F. Brody, S. M. Rich, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3820.
- [14] C. Riekel, D. Hohlwein, R. Schöllhorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 863, zit. Lit.

- [15] T. Chirayil, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2629.  
 [16] a) D. Riou, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 137; b) D. Riou, G. Férey, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6520; c) Y. Zhang, R. C. Haushalter, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4950.  
 [17] a) L. F. Nazar, B. E. Coene, J. F. Britten, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 327; b) Y. Zhang, R. C. Haushalter, A. Clearfield, *Chem. Commun.* **1996**, 1055.  
 [18] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $V_2O_5C_3N_2H_7$ , monoklin  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 3.5765(4)$ ,  $b = 11.340(1)$ ,  $c = 20.689(2)$  Å,  $\beta = 90.395(2)^\circ$ ,  $V = 839.1(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.192$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.222$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 296$  K. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurden 978 Reflexe mit  $I \geq 3.0\sigma(I_0)$  verwendet. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.064$ ,  $R_w = 0.085$  und GOF = 1.94. Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit Mo $K_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen ( $\lambda = 0.71073$  Å). Eine empirische Absorptionskorrektur, die auf simulierten  $\psi$ -Scans basierte, wurde durchgeführt. Die Lagen aller Wasserstoffatome ließen sich aus Differenz-Fourier-Karten entnehmen und wurden in die Berechnung der Strukturaktoren einbezogen, nicht aber verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408636 angefordert werden.  
 [19] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.  
 [20] Y.-J. Liu, J. A. Cowen, T. A. Kaplan, D. C. DeGroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1616.  
 [21] Y. Zhang, J. R. D. DeBord, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, A. Clearfield, J. Zubieta, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 989.  
 [22] Die anderen Topologien ähnlicher Schichten sind ebenfalls beschrieben worden: a) P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, E. A. Boylan, V. K. Pecharsky, R. A. Jacobson, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 464; b) D. Riou, O. Roubeau, G. Férey, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1021.  
 [23] R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1467.  
 [24] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 668–669.  
 [25] W. A. Walters, J. S. Littler in *Oxidation in Organic Chemistry* (Hrsg.: K. B. Wiberg), Academic Press, New York, **1965**, S. 185.

## Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen durch kinetische Racematspaltung und Massenspektrometrie\*\*

Jianhua Guo, Jiangyue Wu, Gary Siuzdak\* und M. G. Finn\*

Kombinatorische Methoden zur Synthese von Bibliotheken kleiner Moleküle sind sehr effizient, und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für ihre Anwendung ist oft die

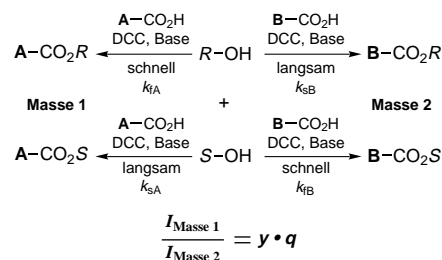
[\*] Prof. G. Siuzdak, Prof. M. G. Finn, Dr. J. Guo, Dr. J. Wu  
 Department of Chemistry  
 The Scripps Research Institute  
 10550 North Torrey Pines Road  
 La Jolla, CA 92037 (USA)  
 Fax: (+1) 619-784-8850  
 E-mail: mgfinn@scripps.edu

[\*\*] Wir danken dem Skaggs Institute for Chemical Biology, dem Department of Chemistry der University of Virginia und der Mass Consortium Corporation für die Unterstützung dieser Arbeit. Dr. A. Works, Prof. W. D. Harman und Prof. H. B. Kagan danken wir für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Analyse dieser Verbindungen.<sup>[1]</sup> Die Entdeckung neuer katalytischer enantioselektiver Prozesse durch das Testen einer großen Zahl möglicher Katalysatoren ist ein faszinierendes Ziel.<sup>[2]</sup> Will man hierfür kombinatorische Methoden optimal einsetzen, sollte man Enantiomerenüberschüsse in kleinem Maßstab bei hohem Durchsatz messen können, eine Aufgabe, für die gegenwärtig Techniken entwickelt werden.<sup>[1,3]</sup> Wir beschreiben hier eine Methode zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von Alkoholen und Aminen im nanomolaren Bereich durch diastereoselektive Derivatisierung und automatisierte quantitative Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS).<sup>[4,5]</sup> Da sich die Massenspektrometrie auch zur Analyse von Substanzgemischen eignet,<sup>[4,6]</sup> lassen sich hierbei einfache chemische Reaktionen und Reagentien verwenden, und die Methode dürfte allgemein anwendbar sein.

Bei unserer Methode arbeitet man mit einer äquimolaren Mischung aus pseudoenantiomeren, massenmarkierten (mass-tagged), chiralen Acylierungsmitteln, die sich durch einen Substituenten unterscheiden, der nicht direkt an das chirale Zentrum gebunden ist, so daß die Masse der Moleküle in Beziehung zu ihrer absoluten Konfiguration steht. Im allgemeinen reagieren die Enantiomere chiraler Substrate mit einem chiralen Reagens unterschiedlich schnell ( $k_f > k_s$ ; f = fast, s = slow).<sup>[7]</sup> Dies ist auch so in der in Schema 1 auf-



Schema 1. Allgemeines Schema für die Reaktion chiraler Alkohole mit chiralen, massenmarkierten Säuren in Gegenwart von DCC und einer Base.  $I$  = Peakintensität des Massenspektrums,  $q$  = Korrekturfaktor für die Ionisation,  $y$  = korrigiertes Intensitätsverhältnis.

geführten Reaktion von Alkoholen mit den chiralen, massenmarkierten Säuren **A**-CO<sub>2</sub>H und **B**-CO<sub>2</sub>H in Gegenwart von 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Das Verhältnis der entstehenden Ester, das man hierbei massenspektrometrisch ermittelt, läßt sich heranziehen, um anhand von Gleichung (1) und mit zwei Eichmessungen den Enantiomeren-

$$\% ee = \left[ \frac{(y-1)(s+1)}{(y+1)(s-1)} \right] \cdot 100 \quad \text{mit} \quad \begin{cases} s = \frac{k_f}{k_s} \\ y = \text{korrigiertes Intensitätsverhältnis} \end{cases} \quad (1)$$

gehalt des Substrats zu Beginn der Reaktion zu bestimmen.<sup>[8]</sup> Diese Methode ist eine Weiterentwicklung der Methode von Horeau et al. zur Bestimmung der absoluten Konfiguration sekundärer Alkohole.<sup>[9]</sup> Man kann sie aber auch als eine Anwendung der von Vedejs und Chen beschriebenen „parallelen kinetischen Racematspaltung“ betrachten,<sup>[10]</sup> wenngleich wir unsere Methode unabhängig davon entwickelt haben.